PCT

ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

C10B 49/16, C10K 3/02, C10B 57/18

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/31197

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

24. Juni 1999 (24.06.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/08217

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Dezember 1998

(15.12.98)

 $\mathbf{A1}$

(30) Prioritätsdaten:

197 55 693.0

16. Dezember 1997 (16.12,97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DMT – GESELLSCHAFT FÜR FORSCHUNG UND PRÜFUNG MBH [DE/DE]; Franz-Fischer-Weg 61, D-45307 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜHLEN, Heinz-Jürgen [DE/DE]; Am Borggarten 12, D-48167 Münster (DE). SCHMID, Christoph [DE/DE]; Talsperrenstrasse 21, D-51702 Bergneustadt (DE).
- (74) Anwälte: PALGEN, Peter usw.; Frühlingstrasse 43A, D-45133 Essen (DE).

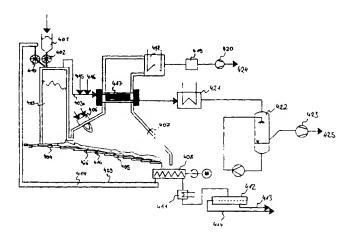
(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: METHOD FOR GASIFYING ORGANIC SUBSTANCES AND SUBSTANCE MIXTURES
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERGASUNG VON ORGANISCHEN STOFFEN UND STOFFGEMISCHEN



(57) Abstract

The invention relates to a method for gasifying organic substances and substance mixtures in which a) the organic substances are fed into a pyrolysis reactor and the organic substances are held in contact with a heat carrier medium; b) the solid residual containing carbon and the heat carrier medium are fed to a firing in which the residual containing carbon is burnt and the heat carrier medium is heated and fed to the pyrolysis reactor again; c) the pyrolysis gases containing tar are reheated in a second reaction zone such that a product gas having a high calorific value is obtained.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Vergasung von organischen Stoffen und Stoffgemischen, bei dem a) die organischen Stoffe in einen Pyrolysereaktor geleitet werden, in welchem die organischen Stoffe mit einem Wärmeträgermedium in Kontakt gehalten werden; b) der feste kohlenstoffhaltige Rückstand und das Wärmeträgermedium einer Feuerung zugeführt werden, in der der kohlenstoffhaltige Rückstand verbrannt und das Wärmeträgermedium aufgeheizt und wieder dem Pyrolysereaktor zugeführt wird; c) die teerhaltigen Pyrolysegase in einer zweiten Reaktionszone derart nacherhitzt werden, daß ein Produktgas mit hohem Heizwert erhalten wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AI.	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	T.J	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JР	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusecland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU.	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Vergasung von organischen Stoffen und Stoffgemischen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vergasung von organischen Stoffen und Stoffgemischen gemäß dem Oberbegriff des Anspruch 1.

Aus der US-PS 4,568,362 ist ein Verfahren zur Vergasung von organischen Stoffen und Stoffgemischen bekannt, bei dem die organischen Stoffe in einen Pyrolysereaktor geleitet werden, in dem die organischen Stoffe mit einem Wärmeträgermedium in Kontakt kommen, wodurch eine schnelle Pyrolyse stattfindet, bei der die organischen Stoffe in Pyrolyseprodukte, d. h. Pyrolysegase mit kondensierbaren Stoffen und festen kohlenstoffhaltigen Rückstand umgesetzt werden. Die nötige Wärmeenergie für die Pyrolyse wird durch Verbrennen des festen kohlenstoffhaltigen Rückstandes erzeugt. Die teerhaltigen Pyrolysegase werden in einer zweiten Reaktionszone derart Crackreaktionen und Reaktionen mit Wasserdampf unterworfen, daß ein Produktgas mit hohem Heizwert erhalten wird.

Bei diesem Verfahren erfolgt sowohl die Pyrolyse, als auch die Verbrennung des festen kohlenstoffhaltigen Rückstands in einer Wirbelschicht. In dem oberen Teil des Pyrolysewirbelschichtreaktors ist eine Reaktionszone für die teerhaltigen Pyrolysegase vorgesehen.

5

10

15

10

15

20

25

30

35

Das Wärmeträgermedium wird zusammen mit dem festen kohlenstoffhaltigen Rückstand zum Teil über den Reaktorkopf des Pyrolyse-Wirbelschicht-Reaktors und der restliche Anteil über eine Leitung, die an der oberen Wirbelschichtgrenze angeordnet ist, ausgetragen und der Wirbelschichtfeuerung zugeführt. Dort wird der feste kohlenstoffhaltige Rückstand verbrannt und das Wärmeträgermedium aufgeheizt. Das aufgeheizte Wärmeträgermedium und die Asche werden zusammen mit dem Abgas aus der Wirbelschichtfeuerung ausgetragen und in einem oberhalb des Pyrolyse-Wirbelschicht-Reaktors angeordneten Gas-Feststoff-Abscheider abgetrennt und der Reaktionszone des Pyrolysereaktors zugeführt, von der sie wieder in die Wirbelschicht des Pyrolysereaktors fallen (Wärmeträgermedium-Kreislauf).

Das Betreiben der Wirbelschichten ist sehr aufwendig und eine Steuerung der Reaktionen der Pyrolysegase in der Reaktionszone ist kaum möglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfach durchzuführendes Verfahren zur Erzeugung eines Gases mit hohem Heizwert zur Verfügung zu stellen. Ein geringer Kondensatanteil wird dabei bevorzugt. Eine weitere Aufgabe der Erfindung liegt darin, eine einfache Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird hinsichtlich des Verfahrens durch die Merkmalskombination des Anspruchs 1 gelöst. Erfindungsgemäß wird die Pyrolyse in einem Wanderbettreaktor oder einer Drehtrommel durchgeführt, den Pyrolysegasen ggfl. ein Reaktionsmittel, wie Wasserdampf, zugemischt, und sie werden in einen indirekten Wärmetauscher geleitet, in dem die Pyrolysegase mit dem Reaktionsmittel reagieren. Der feste kohlenstoffhaltige Rückstand und das Wärmeträgermedium werden einer Feuerung zugeführt. Die Feuerungsabgase werden derart durch den indirekten Wärmetauscher geleitet, daß deren Wär-

WO 99/31197

5

10

15

20

25

30

35

meinhalt für die Reaktion der Pyrolysegase mit dem Reaktionsmittel genutzt wird. Die aus der Feuerung abgezogene Asche der festen kohlenstoffhaltigen Rückstände und das Wärmeträgermedium werden am Eintragsende für den organischen Stoff in den Pyrolysereaktor zurückgeführt.

Die Erfindung beruht auf dem Grundgedanken, das Vergasungsverfahren in drei einfach durchzuführende Verfahrensschritte aufzuteilen. In einem ersten Verfahrensschritt erfolgt eine schnelle Pyrolyse der Einsatzstoffe. Dabei ist es das Ziel, möglichst wenig kondensierbare Stoffe in den Pyrolysegasen zu erhalten. Die schnelle Pyrolyse wird dadurch sichergestellt, daß die Pyrolyse der Einsatzstoffe bei einer Temperatur von 550° bis 650° C durchgeführt wird.

In einem zweiten Verfahrensschritt erfolgt eine Erhitzung und Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf zur Einstellung der Produktgasqualität. Die Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf wird bei einer Temperatur von 900° bis 1000° C durchgeführt.

In einem dritten Verfahrensschritt erfolgt die Verbrennung der festen kohlenstoffhaltigen Pyrolyserückstände. Die dabei entstehende Wärme wird für die Pyrolyse und die Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf verwendet. In der Feuerung wird außerdem das Wärmeträgermedium aufgeheizt, welches nachfolgend in den Pyrolysereaktor zurückgefördert wird. Die Wärme- übertragung für die Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf erfolgt in einem Wärmetauscher, der von den Abgasen der Feuerung beheizt wird.

Der Vorteil dieser Aufteilung der drei Verfahrensschritte ist, daß jeder Verfahrensschritt und die Kombination der Verfahrensschritte entsprechend der Zielsetzung an die Produktgasqualität ausgelegt werden kann.

Die Zielsetzung bei der Produktgasqualität ist in erster Linie ein hoher Heizwert. Darüberhinaus wird durch den zweiten Verfahrensschritt der Gehalt an Wasserstoff erhöht, so daß sich das Produktgas sehr gut für die Verwendung als Synthesegas eignet, eine energetische Nutzung im Zusammenhang mit einer Brennstoffzelle kommt ebenfalls in Frage. Der Einsatz zur Energiegewinnung über einen Gasmotor oder Gasturbine ist selbstverständlich möglich.

- Das Reaktionsmittel ist Wasserdampf. Auf eine Wasserdampfzugabe kann verzichtet werden, wenn genügend Wasserdampf in
 dem Einsatzstoff enthalten ist, zum Beispiel wenn eine
 Trocknung des Einsatzstoffes nicht oder nur in geringem Maße
 erfolgt. Es ist außerdem möglich, daß die entstehenden Pyrolysegase genügend Wasserdampf enthalten, wenn durch die Art
 des Einsatzstoffes bei der Pyrolyse genügend Wasserdampf
 entsteht. Es ist auch möglich, eine Wasserdampfzugabe in der
 Pyrolysestufe vorzusehen.
- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können grundsätzlich alle organischen Stoffe und Stoffgemische vergast werden. Bevorzugt ist jedoch die Vergasung von Biomassen.
- Die Einsatzstoffe müssen, bevor sie der Pyrolyse zugeführt werden, vorbehandelt werden. Die Vorbehandlung beschränkt sich im allgemeinen auf eine Trockung und falls nötig, auf eine Zerkleinerung. Dabei werden an die Stückigkeit des Einsatzstoffes keine großen Anforderungen gestellt, da die Pyrolyse in einem Wanderbett mit einem Wärmeträgermedium durchgeführt wird.

Zur Verbesserung der Crackung der nichtkondensierbaren Stoffe in dem Pyrolysegas kann bei der Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf ein Katalysator vorgesehen werden. Bevorzugt werden als Katalysatoren Dolomit, Calcit, Nickel, Nickeloxid, Nickelaluminat oder Nickelspinell verwendet.

35

WO 99/31197

Bei Verwendung von Dolomit ist es von Vorteil, daß bei der Reaktionstemperatur von 900° bis 1000° C der Dolomit kalziniert wird und das entstehende Calcium-/ Magnesiumoxid besonders hohe katalytische Aktivität aufweist.

5

Die Reaktionstemperatur von 900 bis 1000° C für die Reaktion des Pyrolysegases mit Wasserdampf ist vorteilhaft, da in diesem Temperaturbereich die Schwefelempfindlichkeit der vorgenannten Katalysatoren bereits sehr stark vermindert ist. Es besteht die Möglichkeit, die Katalysatoren von Zeit zu Zeit in situ durch Zugabe von wenig Luft bei Temperaturen oberhalb von 1000° C zu regenerieren.

15

10

Die Katalysatoren können auch als Wärmeträgermedium verwendet werden. Diese Verfahrensweise hat den Vorteil, daß die Katalysatoren in dem Wärmeträgerkreislauf periodisch regeneriert werden.

20

Damit der Katalysator nicht durch Staub desaktiviert wird, empfiehlt es sich, die heißen Pyrolysegase vor der Zugabe von Wasserdampf zu entstauben.

25

In Fällen, bei denen aufgrund des Einsatzstoffes nur eine geringe Pyrolysekoksbildung erfolgt, und somit die in der Feuerung entstehende Wärme für die Pyrolyse und die Reaktion mit Wasserdampf nicht ausreicht, kann ein Teil des Pyrolysegases für die Wärmeerzeugung verbrannt werden.

30

35

Die Verbrennung eines Teils des Pyrolysegases für die Wärmeerzeugung ist auch dann erforderlich, wenn der Pyrolysekoks als Werkstoff verwendet werden kann, z. B. zur Herstellung von Aktivkohle oder Grillkohle bzw. Grillkohlebriketts. Damit der Pyrolysekoks gut ausgeschleust werden kann, wird die Korngröße des Wärmeträgermediums derart klein gewählt, daß das Wärmeträgermedium problemlos von dem Pyrolysekoks abgetrennt werden kann.

Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung können einfache und kostengünstige Komponenten verwendet werden, die an sich bekannt und gut verfügbar sind. Mit diesen Komponenten läßt sich die erfindungsgemäße Vorrichtung einfach aufbauen.

5

Die Pyrolyse findet in einem Wanderbettreaktor mit Hilfe eines Wärmeträgermediums statt. Hierfür bietet sich in erster Linie der Einsatz eines Schachtofens an, dem das Gemisch aus dem zu vergasenden Einsatzstoff und dem Wärmeträgermedium von oben aufgegeben wird. Das Gemisch wandert durch den Schachtofen. Durch den innigen Kontakt des Einsatzstoffes mit dem Wärmeträgermedium findet die schnelle Pyrolyse statt.

15

10

Damit auch bei heterogenen Einsatzstoffen ein Transport durch den Schachtofen gewährleistet ist, können innerhalb des Schachtofens Einbauten oder Förderwendeln vorgesehen werden. Die Einbauten haben zusätzlich den Vorteil, daß die entstehenden Pyrolysegase besser nach oben durch das Wanderbett entweichen können. Allerdings wird der apparative Aufwand dadurch vergrößert.

25

20

Grundsätzlich kann die Pyrolyse auch in einer Drehtrommel oder in einem Etagenofen durchgeführt werden, jedoch wäre auch hier der apparative Aufwand größer.

Überleitung des Gemisches aus Wärmeträgermedium und Pyrolyserückstand in die Feuerung kann über handelsübliche Aggregate wie Förderschnecken, Schwenkroste, Drehroste oder 30 Zellenradschleusen erfolgen. In Verbindung mit einer Rostfeuerung ist jedoch der Einsatz von Beschickungsstößeln bevorzugt. Bei Einsatz einer Unterschubfeuerung ist die Verwendung von Förderschnecken bevorzugt. Als Feuerung ist eine Rostfeuerung bevorzugt. Die Feuerungsabgase werden durch einen indirekten, gleichzeitig als chemischer Reaktor dienenden Wärmetauscher geleitet, in welchem die Pyrolysega-

35

WO 99/31197 PCT/EP98/08217

7

se mit Wasserdampf reagieren. Derartige Wärmetauscher sind z.B. in Raffinerien als Röhrenspaltöfen oder Reformer bekannt.

Auch bei der Förderung des Wärmeträgermediums aus der Feuerung in den Schachtofen können konventionelle Förderorgane wie Schwingrinnen, Becherwerke oder Kettenkratzförderer verwendet werden. Dabei ensprechen die Anforderungen an die Fördertechnik den Anforderungen, die in der Stahlindustrie oder im Kokereibereich auftreten, so daβ kein darüberhinausgehender Aufwand für die Auslegung der Aggregate erforderlich ist.

5

10

15

20

25

30

35

Das Wärmeträgermedium muß eine ausreichende mechanische, chemische und thermische Stabilität in dem Temperaturbereich von 600 bis 1000° C aufweisen. In erster Linie werden feuerfeste Stoffe wie Sand, Kies, Splitt, Alluminosilikate, Korund, Grauwacke, Quarzit oder Cordierit eingesetzt. Der Einsatz von Formkörpern aus metallischen oder nichtmetallischen Werkstoffen oder Kombinationen davon, wie z.B. Kugeln aus Stahl oder Keramik ist ebenfalls möglich.

Im Hinblick auf die Partikelgröße muß das Wärmeträgermedium fein genug sein, um mit dem Einsatzstoff einen innigen Kontakt eingehen zu können, damit ein guter Wärmeübergang stattfinden kann. Auf der anderen Seite müssen die Partikel des Wärmeträgermediums so groß sein, daß genügend Lückenvolumen vorhanden ist, durch das die Pyrolysegase strömen können.

Diese Anforderungen werden am besten erfüllt, wenn das Wärmeträgermedium eine Korngröße von 1 – 40 mm aufweist. Diese Korngröße hat außerdem den Vorteil, daß sich das Wärmeträgermedium hinter der Feuerung gut von der Asche des Pyrolyserückstandes abtrennen läßt.

10

15

20

25

30

35

Wie schon erwähnt, kann bei der Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf ein Katalysator vorgesehen werden. Dazu kann in dem Wärmetauscher eine Katalysatorschüttung angeordnet sein. Je nachdem, ob die Pyrolysegase durch die Rohre des Wärmetauschers oder außerhalb der Rohre durch den Wärmetauscher geführt werden, wird die Katalysatorschüttung innerhalb oder außerhalb der Rohre des Wärmetauschers angeordnet. Es ist auch möglich, ein katalytisch aktives Material für die Wärmetauscherrohre, wie z. B. Korund mit Nickel oder Nickeloxid zu verwenden. Es ist auch möglich, hinter dem Wärmetauscher einen Festbettreaktor mit Katalysatorschüttung vorzusehen.

Falls die Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf durch einen Katalysator unterstützt werden soll, empfiehlt es sich die heißen Pyrolysegase, vor dem Kontakt mit dem Katalysator, mit einem Filter zu entstauben.

Die vorgenannten, sowie die beanspruchten und in dem Ausführungsbeispiel beschriebenen, erfindungsgemäß zu verwendenden Verfahrensschritte sowie Bauteile unterliegen hinsichtlich ihrer Verfahrensbedingungen, ihrer Größe, Formgestaltung, Materialauswahl und technischen Konzeption keinen besonderen Ausnahmebedingungen, so daß die in dem jeweiligen Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der zugehörigen Zeichnung, in der - beispielhaft - eine bevorzugte Ausführungsform einer Vergasung von organischen Stoffen dargestellt ist. In der Zeichnung zeigen

Fig. 1 ein Blockschaltbild des erfindungsgemäßen Verfahrens, WO 99/31197 PCT/EP98/08217

9

Fig. 2 die Massen- und Energiebilanz der Pyrolyse- und der Reaktionsstufe,

Fig. 3 die Massen- und Energiebilanz der Feuerung und

5

10

15

20

25

30

Fig. 4 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäβen Verfahrens.

Aus Figur 1 geht hervor, daβ der zu vergasende Einsatzstoff 1 in eine Vorbehandlung 2 geführt wird. Dies kann je nach Einsatzstoff eine Trockungs- und/oder Zerkleinerungsvorrichtung sein, in der die Einsatzstoffe für die nachfolgende Pyrolyse aufbereitet werden. Der vorbehandelte Einsatzstoff 1 wird in eine Pyrolyse 3 eingebracht. Die Pyrolyse 3 verlassen ein Pyrolysegas 5 und ein Pyrolysekoks 5a.

Der Pyrolysekoks 5a wird in einer Feuerung 6 verbrannt. Die Wärme aus der Feuerung 6 wird über eine Wärmeeinkopplung 7 der Pyrolyse 3 und über eine Wärmeeinkopplung 7a einer Reaktionszone 4 für Pyrolysegas zugeführt. Die Abgase 18 der Feuerung 6 werden in einer Rauchgasreinigungs- und Kühlstufe 17 abgekühlt und abgeleitet. Die mit der Rauchgasreinigungsund Kühlstufe 17 gewonnene Abwärme kann z. B. für die Trocknung in der Vorbehandlungsstufe 2 verwendet werden.

Je nach Verfahrensbedingungen kann in der Feuerung 6 mehr Wärme entstehen, als für die Wärmeeinkopplungen 7 und 7a benötigt wird. Mit dieser Wärme kann Dampf erzeugt werden. Dazu wird ein Speisewasser 9 über eine Wasseraufbereitung 10 und eine Pumpe 11 in einem Wärmetauscher 12 geleitet, der in der Feuerung 6 angeordnet ist. Der erzeugte Dampf 16 wird in die Reaktionszone 4 geleitet. Ein nicht benötigter Teil kann über eine Turbine 13 entspannt und als Abdampf 16a weiterverwertet werden.

Das Pyrolysegas 5 wird mit dem Wasserdampf 16 der Reaktionszone 4 zugeführt. In dieser Reaktionszone werden das Pyrolysegas und die Crackprodukte der kondensierbaren Stoffe mit Wasserdampf zu dem gewünschten Produktgas 15 umgesetzt. Das Produktgas 15 wird anschließend in einer Entstaubung 8 und einer Feinentstaubung und Quenche 14 gereinigt. Es ist auch möglich, ein Teil 19 des Produktgases 15 der Pyrolyse 3 zuzuführen.

- Zur Beeinflussung der Verfahrensschritte Pyrolyse, Verbrennung und Reaktion mit Wasserdampf kann in den einzelnen Verfahrensstufen die Zugabe von Luft und/oder Sauerstoff vorgesehen werden.
- Die Figur 2 zeigt die Massen- und Energiebilanz einer Pyrolysestufe 101 und einer Reaktionsstufe 102 am Beispiel einer Holzvergasung. In die Pyrolysestufe 101 wird Holz 104 und Wärmeträgermedium 104a hineingeführt. Ferner wird der Wärmestrom 111a, der sich aus der Gröβe und Beschaffenheit der Stoffströme aus Holz 104 und Wärmeträgermedium 104a sowie der angestrebten Pyrolysetemperatur ergibt, hinzugefügt. Die Pyrolysestufe 101 verlassen ein Gemisch 105 aus Holzkohle und Wärmeträgermedium und das Pyrolysegas 106.
- Das Pyrolysegas 106 tritt in die Reaktionsstufe 102 ein. Außerdem tritt ein Wärmeverlust 108 auf. In die Reaktionsstufe 102 wird außerdem die Reaktionswärme der Holzkohlebildung 109 und Wasserdampf 112 geführt. Das Produktgas 107 verläßt die Reaktionsstufe 102. Außerdem tritt noch ein Wärmeverlust 110 auf. Aus den zu- bzw. abgeführten Wärmeund Stoffströmen ergibt sich die noch zuzuführende Wärmemenge 111.
- In Figur 3 ist die Massen- und Energiebilanz der Holzkohlenfeuerung 103 dargestellt. Es treten die Stoffströme Gemisch 105 (aus Holzkohle und Wärmeträgermedium 104a), Wasser 117

WO 99/31197 PCT/EP98/08217

11

und Luft 113 in die Feuerung ein, sowie die Stoffströme Abgas 116, Wasserdampf 112 und Gemisch 118 (aus Wärmeträgermedium 104a und Asche) aus. Als Wärmeströme treten aus, der Wärmestrom 111, der in die Reaktionsstufe 102 geführt wird, der Wärmestrom 111a, der in die Pyrolysestufe 101 geführt wird, der Wärmeüberschuβ 114 sowie die Verlustwärme 115.

5

10

15

20

25

30

35

Die Figur 4 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Ein Einsatzstoff 401 wird über eine Schleuse 402 in einen Schachtofen 403 dosiert. Gleichzeitig wird ein Wärmeträgermedium 414 von einer Förderung 409 über eine Schleuse 410 dem Schachtofen 403 zugeführt. In dem Schachtofen 403 wandern der Einsatzstoff 401 und das Wärmeträgermedium 414 nach unten und mischen sich, wobei durch die in dem Wärmeträgermedium 414 enthaltene Wärme der Einsatzstoff 401 bei ca. 600° C pyrolysiert wird.

Am unteren Ende des Schachtofens 403 wird das Gemisch aus Wärmeträgermedium 414 und dem aus dem Einsatzstoff 401 durch Pyrolyse entstandenen Pyrolysekoks 426 durch eine Beschikkung 404 auf einen Rost 405 einer ausgemauerten Feuerung 407 geführt. Die Feuerung 407 verfügt über einen Anfahrbrenner 406. Auf dem Rost 405 brennt der Pyrolysekoks 426 unter Wärmeabgabe aus. Dadurch wird das Wärmeträgermedium 414 auf ca. 1000° C aufgeheizt. Das Wärmeträgermedium 414 besteht aus einem grobkörnigen Material wie Sand, Kies oder Split. Während der Verbrennung wandern das Wärmeträgermedium 414 und der Pyrolysekoks 426 bis zu einer Schnecke 408 am Ende des Rostes 405, mit der die Asche des Pyrolysekokses 426 und das Wärmeträgermedium 426 ausgetragen werden. Der größte Teil dieses Gemisches aus Wärmeträgermedium 414 und Asche wird über die Förderung 409 und die Schleuse 410 in den Schachtofen 403 zurückgeführt, in dem das Wärmeträgermedium 414 die in der Feuerung 407 aufgenommene Wärme an den Einsatzstoff 401 abgibt.

10

15

20

25

30

35

Ein kleinerer Teil des Gemisches aus Asche des Pyrolysekokses 426 und Wärmeträgermedium 414 wird über eine Kühlung 411 und ein Sieb 412 ausgetragen. Durch das Sieb 412 wird die Asche des Pyrolysekokses 426 als Feingut 413 von dem gröberen Wärmeträgermedium 414 abgeschieden, wobei das Wärmeträgermedium 414 dem Prozeβ wieder zugeführt wird. Diese Ausschleusung erübrigt sich, wenn der zu vergasende Einsatzstoff keine aschebildenden Bestandteile enthält.

Das bei der Pyrolyse in dem Schachtofen 403 entstehende Pyrolysegas wird aus dem oberen Bereich des Schachtofens 403 über eine Leitung 403a abgezogen und in einen Wärmetauscher 417 geleitet. Das Pyrolysegas enthält neben Wasser, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Methan auch höhere Kohlenwasserstoffe und Teere sowie andere organische, insbesondere aromatische Verbindungen als kondensierbare Bestandteile. Der Wärmetauscher 417 wird durch die Abgase der Feuerung 407 auf eine Temperatur von ca. 950° C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur reagieren das Pyrolysegas und die kondensierbaren Stoffe mit Wasserdampf, der in dem Pyrolysegas enthalten ist. Zusätzlich wird in die Leitung 403a Wasserdampf 416 für die Reaktionen in dem Wärmetauscher 417 zugeführt. Für eine weitere Temperaturerhöhung in dem Wärmetauscher 417 kann auch Luft 415 für eine Teilverbrennung des Pyrolysegases zugeführt werden. Zur Verbesserung der Crakkung der mitgeführten Teere, kann in dem Wärmetauscher ein Katalysator vorgesehen sein.

Es ist auch möglich, den Katalysator im Flugstrom dem Pyrolysegasstrom aufzugeben und ihn hinter dem Wärmetauscher 417 wieder abzuscheiden und neu einzusetzen.

Den Wärmetauscher 417 verläßt ein Produktgas, dessen Anteile an Kohlenmonoxyd und Wasserstoff maximiert worden sind. Dieses Gas wird durch einen Wärmetauscher 421 zur Abhitzenutzung und in einen Wäscher 422 zur Gasreinigung geführt.

10

15

20

25

30

35

Über ein Saugzuggebläse 423 wird ein Produktgas 425 abgezogen.

Die Abhitze aus dem Wärmetauscher 421 kann zum Aufheizen des Pyrolsysegases auf Reaktionstemperatur für die Reaktion mit Wasserdampf genutzt werden.

Das Abgas der Feuerung 407 wird, nachdem es durch den Wärmetauscher 417 geströmt ist, durch einen Wärmetauscher 418 zur Abhitzenutzung geleitet. Nach einer Gasreinigung 419 wird das Abgas 424 über ein Saugzuggebläse 420 in die Umgebung abgegeben.

Sowohl die Feuerung 407, als auch der Wärmetauscher 417 werden bei einem Druck betrieben, der nur geringfügig von dem Atmosphärendruck abweicht und in der Regel etwas geringer als dieser ist. Die Saugzuggebläse 423 für das Produktgas 425 und 420 für das Abgas 424 werden derart geregelt und aufeinander abgestimmt, daß das Pyrolysegas durch den Wärmetauscher 417 geführt wird und nicht durch die Schüttung des Schachtofens in die Feuerung 407 gesaugt wird.

Ausführungsbeispiel

In der Vorrichtung gemäß Figur 4 werden 1000 kg/h Holz vergast. Das Holz enthält 3 % Asche (wasserfrei) und besteht ansonsten im wesentlichen aus 50 % Kohlenstoff, 6 % Wasserstoff, 42 % Sauerstoff und 1,9 % Stickstoff, wasser- und aschefrei gerechnet. Der obere Heizwert beträgt 17,9 MJ/kg in wasserfreiem Zustand. Die thermische Vergaserleistung beträgt 4,97 MW. Die Pyrolyse wird bei 600° C und die Reaktion mit Wasserdampf bei 950° C durchgeführt. Der Arbeitsdruck ist Atmosphärendruck.

Als Wärmeträgermedium wird Kies mit einer Korngröße von 3 mm bis 15 mm verwendet. Der Kies wird von 600° C auf 950° C aufgeheizt. Aufgrund der erforderlichen Wärmeleistung von 380 KW beträgt die Umlaufmenge des Wärmeträgermediums das 5-fache des Holzeintrages, d.h. 5000 kg pro Stunde. Der Schachtofen hat eine Höhe von 4,5 m und einen Durchmesser von 1,5 m - das entspricht einem Wanderbettvolumen von 7,5 m 3 . Die Verweilzeit in dem Schachtofen beträgt zwei Stunden.

In der Pyrolyse wird das Holz so umgesetzt, daß 20 Massenprozent des Holzes als Holzkohle übrigbleiben. In der folgenden Tabelle sind die Mengen und Zusammensetzungen des Holzes und des Pyrolysekokses (Holzkohle) aufgeführt:

Stoffstrom	Holz	Holzkohle
m [kg/h]	1000	200
H _u [MJ/kg] wf	17,9	33,5
C [Gew%] waf	52,1	92,2
H [Gew%] waf	4,8	2,6
O [Gew%] waf	42,4	5,2
Asche [Gew%] wf	3,4	17,0

5

20

10

15

20

15
Es wird folgendes Produktgas erhalten:

Heizwert [MJ/Nm³]	10,5
H ₂ [Vol% tr.]	51,1
CO [Vol% tr.]	39,7
CH ₄ [Vol% tr.]	0,01
CO ₂ [Vol% tr.]	9,2
H ₂ O [Vol%]	14,8
Chem. Enthalpiestrom [MW]	3,9
Menge [Nm³/h]	1.338

Der Enthalpiestrom der Holzkohle in der Feuerung beträgt 1,86 MW. Dies reicht aus, um einen Dampfstrom von 0,45 MW (360 kg/h bei 950° C und Atmosphärendruck) zu erzeugen sowie den Wärmebedarf der Reaktion des Pyrolysegases mit Wasserdampf in Höhe von 0,84 MW abzudecken. Der Feuerungswirkungsgrad beträgt 85 %. Es verbleiben noch nach Berücksichtigung des Wärmeverlustes und des Verlustes durch den Abgasstrom 0,26 MW. Damit wurden 324 kg/h eines Heißdampfes erzeugt, der über eine Turbine entspannt und als Heizdampf verwendet wurde. Der Kaltgaswirkungsgrad beträgt 79 %.

Bezugszeichenliste

- 1 Einsatzstoff
- 2 Vorbehandlungsstufe
- 3 Pyrolyse
- 4 Reaktionszone
- 5 Pyrolysegas
- 5a Pyrolysekoks
- 6 Feuerung
- 7 Wärmeeinkopplung
- 7a Wärmeeinkopplung
- 8 Entstaubung
- 9 Speisewasser
- 10 Wasseraufbereitung
- 11 Pumpe
- 12 Wärmetauscher
- 13 Turbine
- 14 Feinentstaubung/Quenche
- 15 Produktgas
- 16 Dampf
- 16a Abdampf
- 17 Wärmetauscher/Rauchgasreinigung
- 18 Abgas
- 19 Produktgas
- 20 Luft
- 101 Pyrolysestufe
- 102 Reaktionsstufe
- 103 Feuerung
- 104 Holz
- 104a Wärmeträgermedium
- 105 Gemisch
- 106 Pyrolysegas
- 107 Produktgas
- 108 Verlustwärme
- 109 Bildungswärme
- 110 Verlustwärme

- 111 Wärmezufuhr Reaktionsstufe
- 111a Wärmezufuhr Pyrolysestufe
- 112 Heißdampf
- 113 Luft
- 114 Wärmeüberschuß
- 115 Wärmeverlust
- 116 Abgas
- 117 Wasser
- 118 Gemisch
- 401 Einsatzstoff
- 402 Schleuse
- 403 Schachtofen
- 403a Leitung
- 404 Beschickung
- 405 Rost
- 406 Anfahrbrenner
- 407 Feuerung
- 408 Schnecke
- 409 Förderung
- 410 Schleuse
- 411 Kühlung
- 412 Sieb
- 413 Feingut
- 414 Wärmeträgermedium
- 415 Luft
- 416 Wasserdampf
- 417 Wärmetauscher
- 418 Wärmetauscher
- 419 Gasreinigung
- 420 Saugzuggebläse
- 421 Wärmetauscher
- 422 Wäscher
- 423 Saugzuggebläse
- 424 Abgas
- 425 Produktgas
- 426 Pyrolysekoks

10

15

20

25

30

BNSDD012 kW0 9931197A1 5

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Vergasung von organischen Stoffen und Stoffgemischen, bei dem
 - die organischen Stoffe in einen Pyrolysereaktor geleitet werden, in welchem die organischen Stoffe mit einem Wärmeträgermedium in Kontakt gehalten werden, wodurch eine schnelle Pyrolyse stattfindet, bei der die organischen Stoffe in Pyrolyseprodukte umgesetzt werden, wobei die Pyrolyseprodukte aus Pyrolysegasen mit kondensierbaren Stoffen und einem festen kohlenstoffhaltigen Rückstand bestehen
 - b) der feste kohlenstoffhaltige Rückstand und das Wärmeträgermedium einer Feuerung zugeführt werden, in der der kohlenstoffhaltige Rückstand verbrannt und das Wärmeträgermedium aufgeheizt und wieder dem Pyrolysereaktor zugeführt wird (Wärmeträgermedium-Kreislauf)
 - c) die teerhaltigen Pyrolysegase in einer zweiten Reaktionszone derart nacherhitzt werden, daß ein Produktgas mit hohem Heizwert erhalten wird,

dadurch gekennzeichnet, daß

- d) die Pyrolyse in einem Wanderbettreaktor oder einer Drehtrommel durchgeführt wird,
- e) den Pyrolysegasen ggfl. ein Reaktionsmittel, wie Wasserdampf, zugemischt, und sie
- f) in einen indirekten Wärmetauscher geleitet werden, in dem die Pyrolysegase mit dem Reaktionsmittel reagieren,
- g) die Feuerungsabgase derart durch den indirekten Wärmetauscher geleitet werden, daß deren Wärmeinhalt für die Reaktion der Pyrolysegase mit dem Reaktionsmittel genutzt wird, und
- h) die aus der Feuerung abgezogene Asche der festen kohlenstoffhaltigen Rückstände und das Wärmeträ-

10

15

20

25

germedium am Eintragsende für den organischen Stoff in den Pyrolysereaktor zurückgeführt werden.

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyse bei einer Temperatur von 550° bis 650° C durchgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf bei einer Temperatur von 900° 1000° C durchgeführt wird.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion der Pyrolysegase mit Wasserdampf in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Dolomit, Calcit, Nickel, Nickeloxid, Nickelaluminat oder Nickelspinell verwendet wird.
 - 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daβ die Katalysatoren gleichzeitig als Wärmeträgermedium für den Wärmeträgermedium-Kreislauf verwendet werden.
 - 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die heißen Pyrolysegase vor der Zugabe von Wasserdampf entstaubt werden.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß den heißen Pyrolysegasen der Katalysator im Flugstrom zugegeben und nach der Reaktion mit Wasserdampf abgeschieden und im Kreislauf den heiβen Pyrolysegasen wieder zugegeben wird.

10

15

20

25

30

12.

Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9. 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolysegase nach der Reaktion mit Wasserdampf entstaubt und gequencht werden.

Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch 10. gekennzeichnet, daß ein Teil des Pyrolysegases verbrannt und die Wärme für die Pyrolyse und/oder die Reaktion mit Wasserdampf genutzt wird.

- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch 11. gekennzeichnet, daß der feste kohlenstoffhaltige Rückstand und das Wärmeträgermedium einer Rostfeuerung zugeführt werden.
- Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 11 mit einem Pyrolysereaktor, einer Feuerung für den Pyrolyserückstand, einer Reaktionszone für die Pyrolysegase, einem Wärmeträgerkreislauf zwischen dem Pyrolysereaktor und der Feuerung, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schachtofen (403) oder eine Drehtrommel mit einer Schleuse (402) für einen Einsatzstoff (401) und einer Schleuse (410) für ein Wärmeträgermedium (414) neben einer Feuerung (407) mit einem Rost (405) angeordnet ist und der Schachtofen (403) an seinem unteren Ende eine Beschickung (404) für die Feuerung (407) aufweist und die Abgase (424) der Feuerung (407) einem Wärmetauscher (417) zuführbar sind, der über eine Leitung (403a) für die Pyrolysegase mit dem Schachtofen (403) verbunden ist und die Feuerung (407) über eine Austragseinrichtung, wie Schnecke (408), an eine Förderung (409) für das Wärmeträgermedium (414) angeschlossen ist.
- 35 Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, ${\tt da}{\beta}$ das Wärmeträgermedium aus feuerfesten Stoffen wie

10

15

20

25

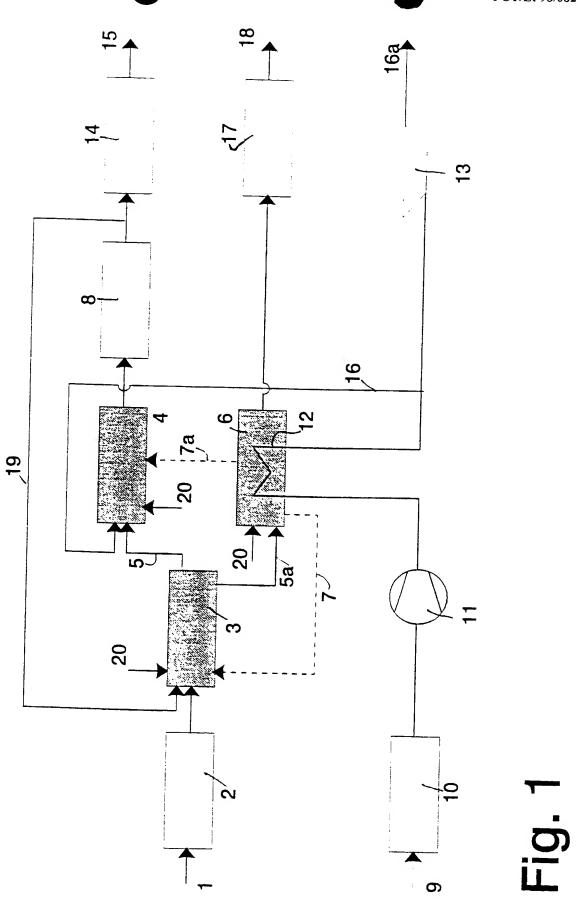
30

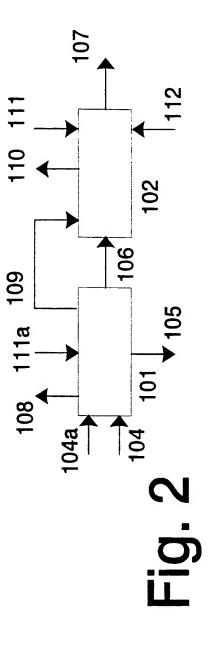
PNSDOCIE: <W1.

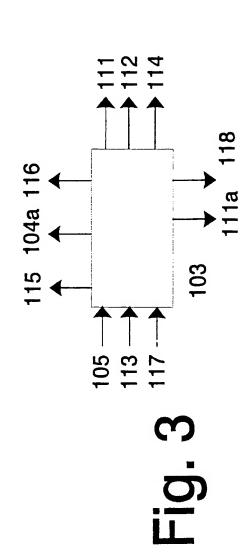
9931197A1 L s

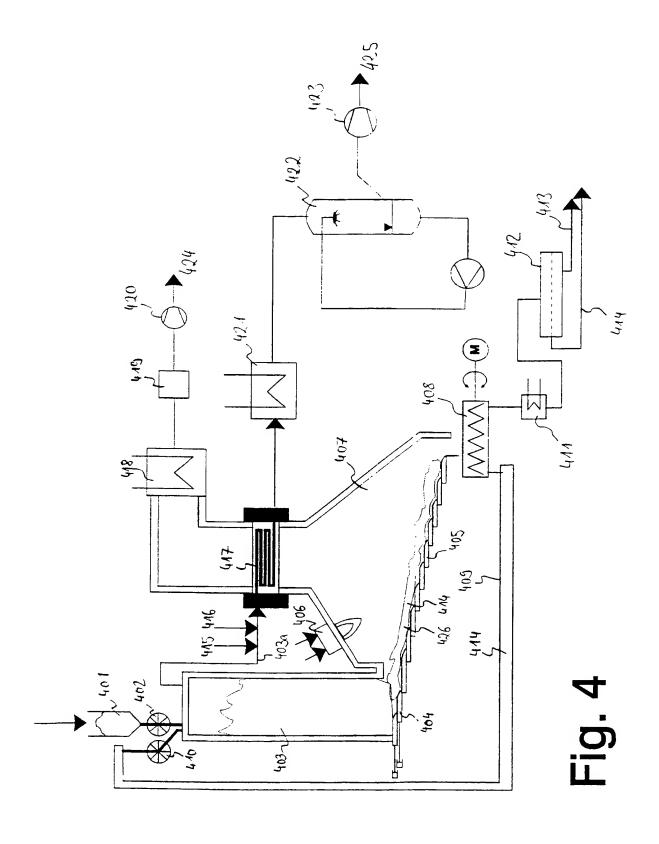
Sand, Kies, Splitt, Aluminosilikat, Korund, Grauwacke, Quarzit oder Cordierit besteht.

- 14. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Wärmeträgermedium aus Formkörpern aus metallischen oder nicht metallischen Werkstoffen wie Stahl oder Keramikkugeln besteht.
- 15. Vorrichtung nach den Ansprüchen 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Wärmeträgermedium eine Korngröße von 1 bis 40 mm aufweist.
- 16. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Feuerung (407) als Rostfeuerung ausgeführt ist.
- 17. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscher (417) eine Katalysatorfüllung aufweist.
- 18. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre des Wärmetauschers (417) aus katalytisch aktivem Material bestehen.
- 19. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wärmetauscher (417) ein Festbettreaktor mit Katalysatorschüttung zugeordnet ist.
- 20. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wärmetauscher (417) ein Filter zur Entstaubung vorgeschaltet ist.









A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C10B49/16 C10K3/02 C10B57/	18	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification ${\tt C10B}$ ${\tt C10K}$ ${\tt C10J}$	on sympols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the fields se	arched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 568 362 A (DEGLISE XAVIER 6 4 February 1986 cited in the application	ET AL)	
Α	DE 960 892 C (RUHRGAS)		
Α	FR 2 426 079 A (CHARLIER ETIENNE 14 December 1979 see page 5, line 9-12)	
A	EP 0 271 477 A (VOEST ALPINE AG) 15 June 1988		
А	US 4 142 867 A (KIENER KARL) 6 Ma see column 3, line 38-44	arch 1979	
A	EP 0 512 305 A (DANECO DANIELI EG SPA) 11 November 1992 	COLOGIA	
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex
° Special ca	ategories of cited documents	"T" later document published after the inte	rnational filing date
	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	
"E" earlier	document but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the c	
	ent which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do	
	is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the c cannot be considered to involve an inv	
	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	gocument is combined with one or mo ments, such combination being opvious	
	ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same patent	family
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report
1	9 May 1999	01/06/1999	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Meertens, J	

Patent docu cited in search		Publication date	Patent family member(s)	Dublication date
US 45683	62 A	04-02-1986	FR 2535734 A AT 22111 T BR 8306082 A CA 1224045 A EP 0108317 A FI 834050 A.B, JP 1316329 C JP 59100188 A JP 60039713 B OA 7579 A ZA 8308267 A	11-05-1984 15-09-1986 12-06-1984 14-07-1987 16-05-1984 06-05-1984 15-05-1986 09-06-1984 07-09-1985 31-03-1985 25-07-1984
DE 96089	2 C		NONE	*******
FR 24260	79 A	14-12-1979	NONE	
EP 02714	77 A	15-06-1988	NONE	
US 41428	67 A	06-03-1979	DE 2432504 A AR 205469 A AT 375088 B AT 481075 A AU 497339 B AU 8277775 A BE 830840 A BR 7504255 A CA 1075003 A CH 615215 A DD 119607 A FR 2277137 A GB 1522365 A GB 1522366 A IN 143470 A JP 1228426 C JP 51030803 A JP 58051038 B NL 7507660 A SE 397682 B SE 7507656 A US 4028068 A YU 170775 A ZA 7504116 A	15-01-1976 07-05-1976 25-06-1984 15-11-1983 07-12-1978 06-01-1977 16-10-1975 06-07-1976 08-04-1980 15-01-1980 05-05-1976 30-01-1976 23-08-1978 23-08-1978 03-12-1977 19-09-1984 16-03-1976 14-11-1983 06-01-1976 14-11-1977 05-01-1976 07-06-1977 27-04-1983 30-06-1976
EP 05123	05 A	11-11-1992	IT 1248156 B AT 124077 T DE 69203035 D DE 69203035 T DK 512305 T ES 2073807 T GR 3017408 T US 5262577 A	05-01-1995 15-07-1995 27-07-1995 26-10-1995 21-08-1995 16-08-1995 31-12-1995 16-11-1993

Inte i	Aktenzeichen
PCT/EP	98/08217

		<u> </u>
A KLASSII IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C10B49/16 C10K3/02 C10B57/1	В
	Description of the second of t	addication upg dos IDV
	ernationalen Patentkiassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	silikation uno dei IFK
	RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol	e ;
IPK 6	C10B C10K C10J	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veröffentlichungen, sow	veit diese unter die recherchierten Gebiete fallen
	Date to the second seco	de Detechante and uppropriate Suphhamita
Wahrend de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ime der Datenbank und evti. Verwendete Suchbeginne)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile Betr Anspruch Nr.
Α	US 4 568 362 A (DEGLISE XAVIER E	T AL)
,	4. Februar 1986	, ,,,,,
	in der Anmeldung erwähnt	
Α	DE 960 892 C (RUHRGAS)	
Α	FR 2 426 079 A (CHARLIER ETIENNE)	
, ,	14. Dezember 1979	
	siehe Seite 5, Zeile 9-12	
А	EP 0 271 477 A (VOEST ALPINE AG) 15. Juni 1988	126
Α	US 4 142 867 A (KIENER KARL) 6. M	ärz 1979
	siehe Spalte 3, Zeile 38-44	
_	EP 0 512 305 A (DANECO DANIELI EC	OLOCIA
А	SPA) 11. November 1992	OLOGIA
j		
Well Well	lere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patenttamilie
entn	enmen	
1	e Kategorien von angegebenen Veroffentlichungen :: ntlichung, die den allgemeinen Stand, der Technik definiert.	T" Spatere Veroffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veroffentlicht worden ist und mit der
abern	ncht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder inach dem internationalen	Anmeldung nicht köllidiert, sondern nur zum Verstandnis des der Erlindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Anme	idedatum veroffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist X" Veroffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
scheir	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritatsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veroffentlichung inicht als neu oder auf erlinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
soll oc	en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet
	entlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung,	werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und
"P" Veroffe	Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht intlichung, die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
	peanspruchten Priontalsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
Datum des		, ESS, Idodatori, GSS and Marion and Control of Bonding
1	9. Mai 1999	01/06/1999
Name und	Postanschnit der Internationalen Recherchenbehorde	Bevolimachtigter Bediensteter
144me und	Europaisches Patentamt, P.B 5818 Patentlaan 2	2010 million migrati 200 million
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Meertens, J
į.	Fax: (+31-70) 340-3016	neer cens, o

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröftentlichungen die Zur seiben Patentlamilie genoren

onales Aktenzeichen PCT/EP 98/08217

Im Recherchenberich efuhrtes Patentdokur		Datum der Veroffentlichung	Mitgliedier) der Patentfamilie	Datum der Veroffentlichung
US 4568362	А	04-02-1986	FR 2535734 A AT 22111 T BR 8306082 A CA 1224045 A EP 0108317 A FI 834050 A.B. JP 1316329 C JP 59100188 A JP 60039713 B OA 7579 A ZA 8308267 A	11-05-1984 15-09-1986 12-06-1984 14-07-1987 16-05-1984 06-05-1984 15-05-1986 09-06-1984 07-09-1985 31-03-1985 25-07-1984
DE 960892	С		KEINE	
FR 2426079	A	14-12-1979	KEINE	
EP 0271477	Α	15-06-1988	KEINE	
US 4142867	А	06-03-1979	DE 2432504 A AR 205469 A AT 375088 B AT 481075 A AU 497339 B AU 8277775 A BE 830840 A BR 7504255 A CA 1075003 A CH 615215 A DD 119607 A FR 2277137 A GB 1522365 A GB 1522366 A IN 143470 A JP 1228426 C JP 51030803 A JP 58051038 B NL 7507660 A SE 397682 B SE 7507656 A US 4028068 A YU 170775 A ZA 7504116 A	15-01-1976 07-05-1976 25-06-1984 15-11-1983 07-12-1978 06-01-1977 16-10-1975 06-07-1976 08-04-1980 15-01-1980 05-05-1976 23-08-1978 23-08-1978 23-08-1978 14-11-1983 06-01-1976 14-11-1983 06-01-1976 14-11-1977 05-01-1976 07-06-1977 27-04-1983 30-06-1976
EP 0512305	A	11-11-1992	IT 1248156 B AT 124077 T DE 69203035 D DE 69203035 T DK 512305 T ES 2073807 T GR 3017408 T US 5262577 A	05-01-1995 15-07-1995 27-07-1995 26-10-1995 21-08-1995 16-08-1995 31-12-1995 16-11-1993